

Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2005

PCT/JP03/04182

01.04.03

10/521575

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2003年 1月 6日

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

出願番号

Application Number: 特願2003-000718

[ST.10/C]:

[JP2003-000718]

出願人

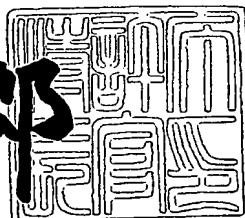
Applicant(s): 科学技術振興事業団  
日本電気株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033976

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NP02498-MN  
【提出日】 平成15年 1月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B 31/00  
【発明の名称】 光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法  
【請求項の数】 6  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402  
【氏名】 飯島 澄男  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台2-8-3  
【氏名】 湯田坂 雅子  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市谷田部4774-1-2-308  
【氏名】 張 民芳  
【特許出願人】  
【識別番号】 396020800  
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004237  
【氏名又は名称】 日本電気株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100093230  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西澤 利夫  
【電話番号】 03-5454-7191  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させて、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

【請求項2】 0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする請求項1記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

【請求項3】 酸化剤が、過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムであることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノチューブの構造選択法。

【請求項4】 カーボンナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

【請求項5】 カーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

【請求項6】 カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1ないし5いずれかに記載の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法に関する

ものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、光照射および低温での燃焼により特定の構造のカーボンナノチューブのみを選択的に得ることのできる、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術とその課題】

カーボンナノチューブは、発見されて以来、電子半導体、電子デバイスあるいはその他の分野への応用が強く期待されており、多くの研究者により様々な研究が行われている（非特許文献1、2）。

## 【0003】

カーボンナノチューブのうち、たとえば単層カーボンナノチューブは炭素の六角員環からなる一枚のグラファイトシートを筒状に巻いた形状を有しており、そのグラファイトシートの巻き方、すなわちカーボンナノチューブの直径やカイラリティ（螺旋度）によってカーボンナノチューブの導電性が全く異なり、金属あるいは半導体になることが知られている。

## 【0004】

しかしながら、これまでのカーボンナノチューブの製造方法では生成するカーボンナノチューブの直径やカイラリティを制御することはできず、不均一なものしか得られてこなかったため、それら直径やカイラリティによるカーボンナノチューブの導電性の違いを十分に生かすことはできていなかった。

## 【0005】

一方で、近年、光照射は化学反応を促進させることが可能なことが分かってきており、最近になってフラーレンの反応が光励起の補助により行われるといったことも見出されている。これらの事実により光照射が単層カーボンナノチューブ（SWNTs）の化学反応に何らかの影響を与える可能性があると考えられるが、これまで光照射による単層カーボンナノチューブの化学反応への影響は全く未知のものであった。

## 【0006】

## 【非特許文献1】

S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" Nature 354巻,

p.56-58 1991年

【0007】

【非特許文献2】

S. Iijima and Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" Nature 363巻, p.603 1993年

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、特定の構造のカーボンナノチューブを選択的に燃焼し消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得る方法を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

【0009】

第2には、この出願の発明は、第1の発明において、0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

【0010】

第3には、第1または2の発明において、酸化剤が、過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムであることを特徴とするカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

【0011】

第4には、第1ないし3のいずれかの発明において、カーボンナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカ

一ボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

【0012】

さらに、第5には、第1ないし3のいずれかの発明においてカーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法を提供する。

【0013】

また、第6には、第1ないし5のいずれかの発明において、カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法をも提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0015】

この出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブが光を吸収して励起状態となり、酸素あるいは酸化剤によりその励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅することで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることを大きな特徴としている。このとき0℃以上500℃以下の温度で励起状態であるカーボンナノチューブを好適に酸化させかつ燃焼させて消滅させることができる。

【0016】

すなわちカーボンナノチューブに単波長の光を照射することで、0℃以上500℃以下の低温で特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを燃焼して消滅させることができ、結果的にその消滅するカーボンナノチューブとは異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得ることができるのである。

## 【0017】

なお、このときカーボンナノチューブに照射する光としては、単波長の光であればどのような光であってもよく、レーザ光であっても、また非レーザ光であってもよい。また、カーボンナノチューブを酸素により酸化させる場合にはカーボンナノチューブが酸化可能な程度酸素が存在する雰囲気中であればよく、たとえば空气中など、酸素のみではない雰囲気中であってもよい。なお、酸素を含んだ雰囲気中においては100℃～500℃の温度範囲で特定の構造のカーボンナノチューブを燃焼させることができる。

## 【0018】

また一方、カーボンナノチューブを酸化させる酸化剤としては、任意の酸化剤を用いることができるが、とくに過酸化水素水、硝酸あるいは過マンガン酸カリウムを好適に用いることができ、たとえば過酸化水素水（濃度10～30%）を用いた場合、0℃～100℃の範囲で特定の構造のカーボンナノチューブを燃焼させ消滅させることができる。

## 【0019】

上記のように、この出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、カーボンナノチューブに単波長の光を照射することで、特定の構造を有するカーボンナノチューブを励起させてその酸化を促進させることができ、それにより低温の加熱で励起されたカーボンナノチューブを燃焼させ消滅させることができることから、消滅せずに残ったカーボンナノチューブを損傷させることができなく、良質な特定の構造のカーボンナノチューブを得ることができるのである。

## 【0020】

またこの出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法においては、カーボンナノチューブに異なる波長の光を各々照射し、各々の光の波長に対応した特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、適宜必要な構造のカーボンナノチューブを選択的に得ることが可能となる。

## 【0021】

さらに、カーボンナノチューブに複数の異なる波長の光を順次照射することで

、1つの波長の光を照射する場合よりさらに限定した特定の構造を有するカーボンナノチューブのみを選択的に得ることができる。

#### 【0022】

上記のような方法を用いることにより、金属あるいは半導体といった、必要とする電気特性を有するカーボンナノチューブを容易に選択的に得ることができる。のである。

#### 【0023】

なお、とくにこの出願の発明の光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法は、単層カーボンナノチューブに対して好適に行うことができ、容易かつ確実に必要とする電気特性を有する特定の構造の単層カーボンナノチューブを得ることができるのである。

#### 【0024】

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

#### 【0025】

##### 【実施例】

###### <実施例1>

高圧において一酸化炭素を加熱してカーボンナノチューブを合成する方法 ( $C + CO \rightarrow C + CO_2$ ) である H i p c o 法により生成された単層カーボンナノチューブを HC 1 で処理して Fe を除去後、空気中において波長 370 nm、420 nm、500 nm、620 nm の光を用いてそれぞれ温度 320 °C で 2 時間光照射した。

#### 【0026】

それらのラマンスペクトルを図 1 に示す。光照射なしの場合と比較して分かるように波長 370 nm の光は単層カーボンナノチューブの酸化には全く影響を与えたなかったが、他の波長の光はある特定の構造の単層カーボンナノチューブの酸化を促進させた。単層カーボンナノチューブに波長 420 nm の光が照射された場合、ラマンスペクトルが示しているように直径 0.96 nm と直径 1.0 nm

の単層カーボンナノチューブは完全に消滅し、1. 1 nmと1. 2 nmの直径のものは消滅せず残った。波長500 nmの光で照射した場合、直径が約1. 0 nmと約1. 1 nmの単層カーボンナノチューブは消滅したが、一方でこの場合、直径約1. 35 nmと約1. 56 nmの2つの新しい単層カーボンナノチューブが現れた。

## 【0027】

さらに、波長620 nmの光を用いて光照射を行った結果、直径約1. 2 nmの単層カーボンナノチューブのみが残り、他の直径のカーボンナノチューブは消滅した。なおX線光電子分光法(XPS)からHiPCo法によって形成されたすべての試料中の酸素濃度やCとOの化学結合の種類は、異なる波長の光の照射あるいは光照射なしでもほぼ同じ結果であることが示された。これにより消滅した単層カーボンナノチューブは、酸素との化学反応やカルボニルやカルボキシル化合物の形成の代わりに選択的に燃焼されたことが分かった。

## 【0028】

次に図2に光照射なしの場合および波長370 nm、420 nm、500 nm、620 nmの光を用いてそれぞれ温度320°Cで30分間光照射した場合の吸収スペクトルを示す。この吸収スペクトルは光照射がバンドS<sub>11</sub>のピーク(第1中間体遷移に相当)に影響を与えないことを示しているが、1. 37 eVのS<sub>22</sub>(第2中間体遷移に相当)のピーク強度は直径1. 2 nmの単層カーボンナノチューブに相当し、その強度は420 nm、500 nmあるいは620 nmの光の照射後に増大し、1. 5 eVと1. 63 eVのS<sub>22</sub>のピーク強度(直径1. 1 nmと1. 0 nmの単層カーボンナノチューブに相当する)は減少している。

## 【0029】

これらの結果は、光照射が単層カーボンナノチューブの酸化を促進していることを示しており、特定の波長の光は選択的に特定の構造の単層カーボンナノチューブを酸化し燃焼させ消滅させたことを意味している。

## &lt;実施例2&gt;

次に実施例1と同様の方法で生成された単層カーボンナノチューブを過酸化水素水中に入れ、100°Cの過酸化水素水中において、波長488 nmの光を用い

て2分間光照射した際のラマンスペクトルを図3に示す。なお比較のため、単層カーボンナノチューブを100℃の過酸化水素水中に入れた状態で光照射なしの場合のラマンスペクトルも同様に図3中に示す。

## 【0030】

図3から明らかなように波長488nmの光照射した場合、 $200\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少しているのに対し、光照射なしの場合には過酸化水素水による処理の前後ではラマンスペクトルの変化が見られなかった。

## 【0031】

したがって、この実験結果から過酸化水素水のような酸化剤を用いた場合にも、光照射が単層カーボンナノチューブの酸化を促進していることを示しており、特定の波長の光は選択的に特定の構造の単層カーボンナノチューブを酸化し燃焼させ消滅させたことを意味している。

## 【0032】

## 【発明の効果】

以上詳しく述べたとおり、この出願の発明によって、光照射および低温での燃焼により特定の構造のカーボンナノチューブのみを選択的に得ることのできる、光照射によるカーボンナノチューブの構造選択法が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

この発明の実施例のラマンスペクトルを例示した図である。

## 【図2】

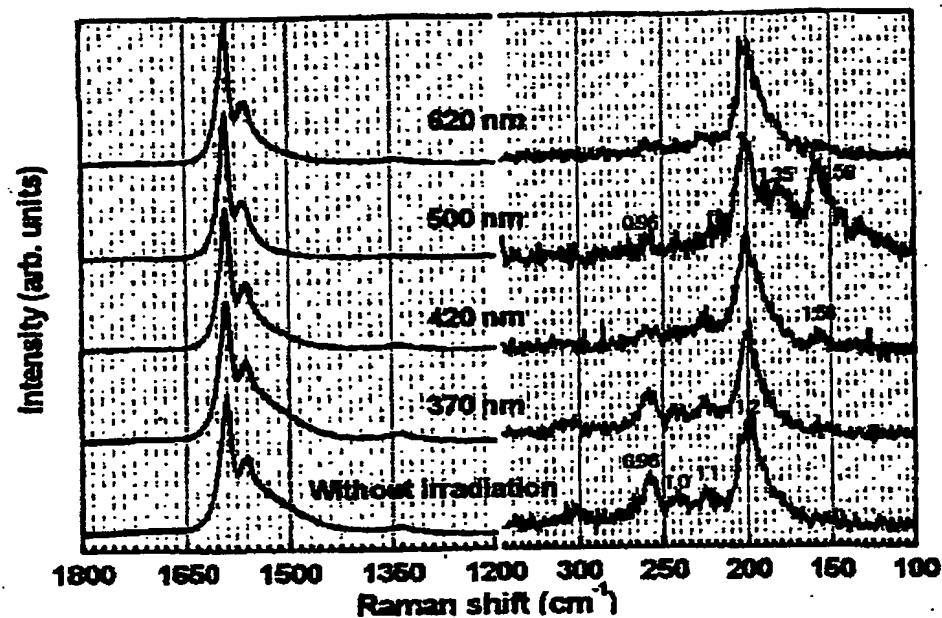
この発明の実施例の吸収スペクトルを例示した図である。

## 【図3】

この発明の他の実施例のラマンスペクトルを例示した図である。

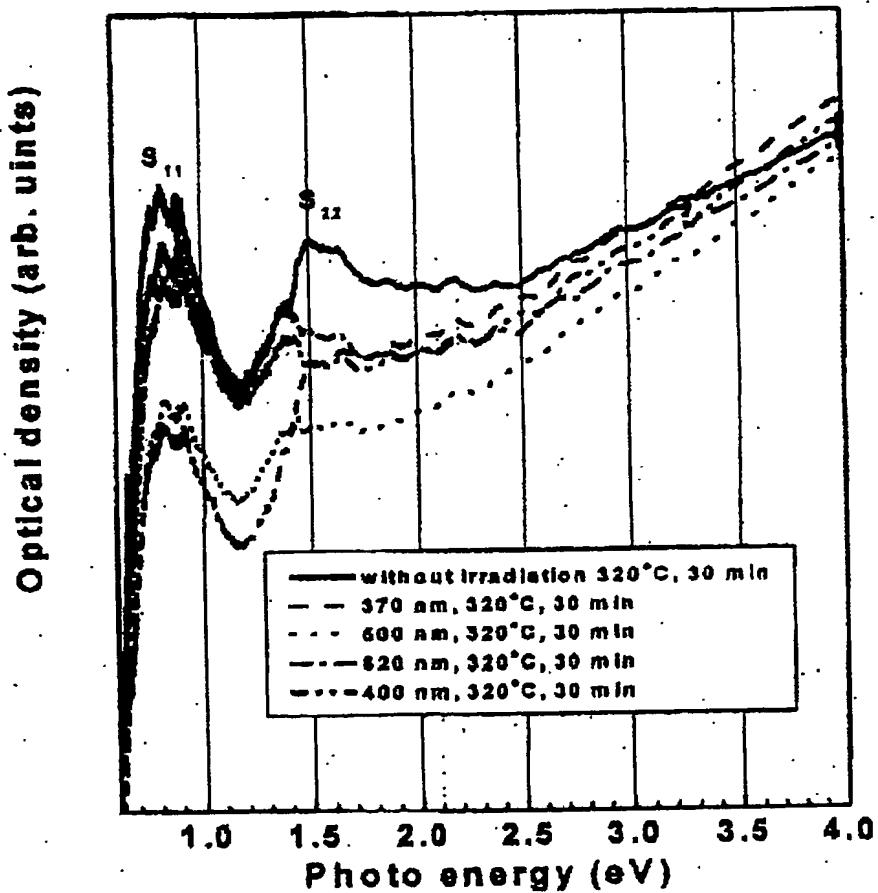
【書類名】 図面

【図1】

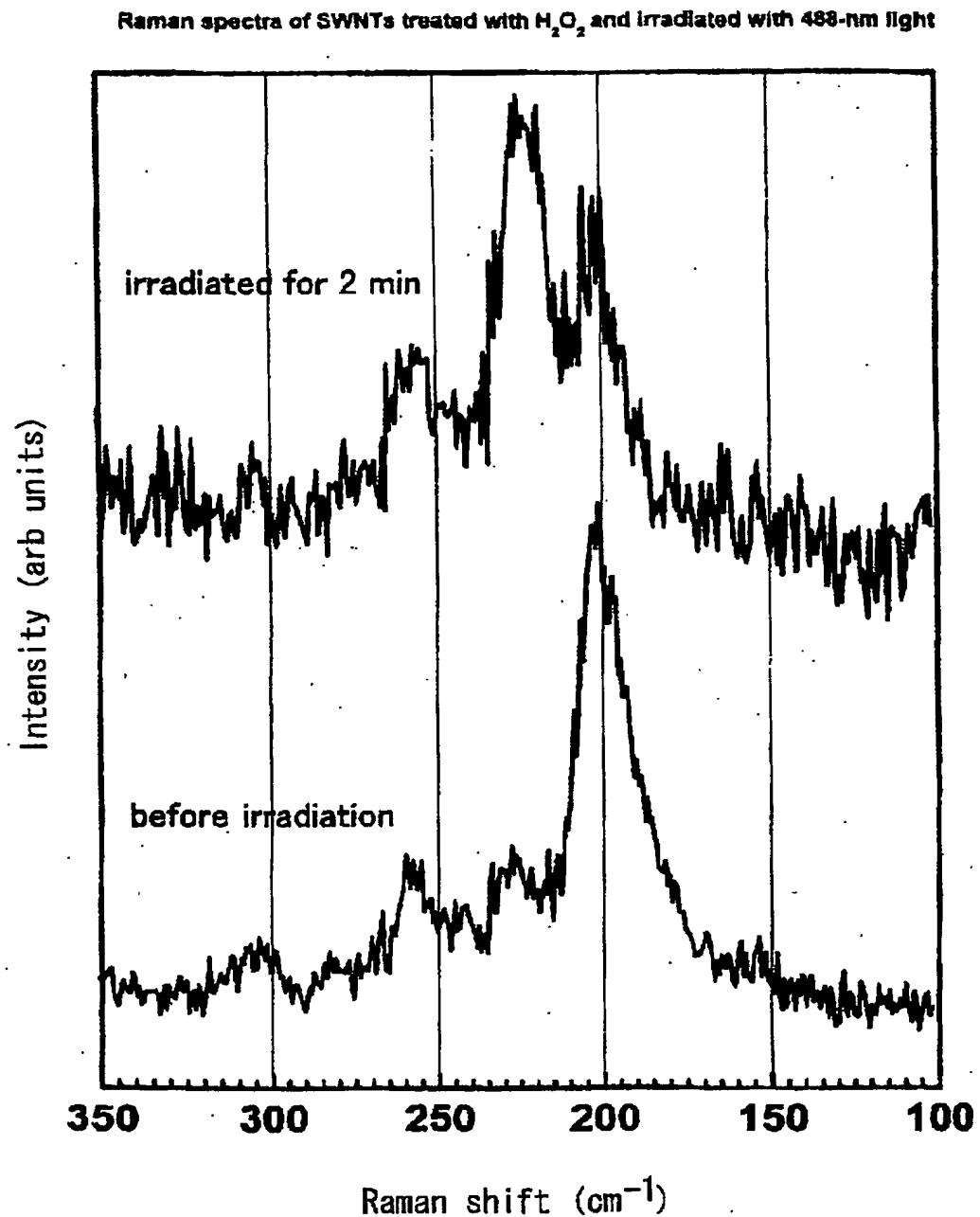


【図2】

Optical absorption spectra of HiPco(HCl) irradiated by light at 320°C for 30min



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得る方法を提供する。

【解決手段】 単波長の光をカーボンナノチューブに照射し、特定の電子状態のカーボンナノチューブを励起状態として、酸素あるいは酸化剤により励起状態であるカーボンナノチューブを酸化させかつ燃焼させて消滅させることで、消滅するカーボンナノチューブと異なる構造を有するカーボンナノチューブを選択的に得る。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社